

利用吉布斯自由能最小化法对 SRE 反应系统进行热力学分析

杨薇¹, 刘文富¹, 高鑫宇²

¹ 内蒙古化工职业学院, 内蒙古呼和浩特, 中国

² 岳阳建华工程有限公司鄂尔多斯分公司, 内蒙古鄂尔多斯, 中国

【摘要】为解决乙醇水蒸气重整 (SRE) 制氢过程中催化剂积碳与失活问题, 推动氢能绿色生产及“碳中和”目标实现, 本研究采用吉布斯自由能最小化法对 SRE 反应系统开展热力学分析。以 Co/CeO₂ 为催化体系, 通过共沉淀法制备催化剂, 考察 350-950°C 温度范围、0-10 水醇比条件下反应产物分布规律, 利用计算软件求解 10 种关键组分的平衡摩尔组成, 绘制转化率及产物组成变化曲线; 结合 DTA-TG、SEM 表征与实验数据, 关联热力学计算结果划分积碳区与非积碳区, 明确水醇比影响优化目标的临界值, 探究积碳形成机理及催化剂结构、组分与积碳/消积碳反应的关联。结果表明, 该方法可有效揭示反应条件对产物分布及积碳行为的调控机制, 提出的消积碳策略能提升反应效率与催化剂稳定性, 为 SRE 制氢工艺的工业化优化提供重要理论支撑, 对可再生能源利用与环境保护具有实践意义。

【关键词】乙醇水蒸气重整 (SRE); 吉布斯自由能最小化; 热力学分析; 积碳机理; Co/CeO₂ 催化剂

【基金项目】内蒙古化工职业学院自然科学重点项目, 利用吉布斯自由能最小化法对 SRE 反应系统进行热力学分析 (课题编号: HYZRZD2302)。

1.引言

1.1 研究背景与意义

全球能源结构正面临化石能源储量枯竭与环境问题加剧的双重挑战, 能源安全与“碳中和”目标推动非化石能源成为未来发展核心方向。氢能作为高效、洁净的二次能源, 具备能量密度大、热值高、来源广泛等特性, 可实现可再生能源跨季节大规模储存与运输, 被视为解决能源与环境矛盾的关键载体之一^[1]。当前全球氢能生产以碳密集型的灰色氢能为主, 占比超 98%, 而中国灰色氢能占比更高达 96% 以上, 绿色氢能生产技术亟待突破^[2]。

乙醇水蒸气重整 (SRE) 制氢因原料乙醇可通过生物质发酵制备, 形成碳循环闭环, 且反应在热力学上易于实现, 成为绿色氢能生产的重要路径^[3]。SRE 反应系统可直接为燃料电池提供氢源, 但体系内存在乙醇脱水、脱氢、分解及水煤气变换等多类副反应, 易生成一氧化碳、甲烷及多碳化合物 (如丙酮、乙醛)。低温条件下多碳化合物缩聚易形成积碳, 高温条件下则可能导致催化剂烧结与铂电极中毒, 两类问题均会造成催化剂失活, 显著降低制氢效率与反应稳定性^[4]。

现有 SRE 制氢研究多聚焦催化剂活性与制备工艺优化, 对反应系统的热力学分析较

为零散, 尤其缺乏针对特定高效催化剂 (如 Co/CeO₂) 的热力学行为研究, 难以精准指导反应条件优化与积碳抑制。本研究采用吉布斯自由能最小化法, 针对 Co/CeO₂ 催化的 SRE 系统开展热力学分析, 明确平衡组成变化规律、划分积碳区与非积碳区、揭示积碳机理, 可为 SRE 制氢工艺的参数优化与工业化应用提供理论支撑, 对推动绿色氢能发展、助力“碳中和”目标实现具有重要实践价值^[5]。

1.2 国内外研究现状综述

国际上对 SRE 制氢的研究始于 21 世纪初, 近年聚焦催化剂改性与反应机理优化。LIU 等采用吉布斯自由能最小化法分析 SRE 反应平衡, 发现温度与水醇比是影响 H₂ 产率的关键因素, 但未针对特定催化剂体系展开研究, 且未涉及积碳区的定量划分^[3]。ZHANG 等研究 Co-CeO₂ 催化剂的 SRE 性能, 发现 CeO₂ 的氧空位可促进水活化, 抑制积碳生成, 但未结合热力学计算解释氧空位与积碳抑制的关联机制^[5]。FENG 等通过热力学优化提出 SRE 反应的最优温度区间, 但未考虑实际反应中催化剂表面物种的影响, 理论与实验存在偏差^[7]。

国内研究方面, 张静等采用共沉淀法制备 Co/CeO₂ 催化剂, 通过实验证实该催化剂在 SRE 反应中具有优异的抗积碳性能, 但未从

热力学角度分析抗积碳的本质原因^[1]。赵亮等对 SRE 反应体系进行热力学计算, 获得了平衡组成随温度的变化趋势, 但未纳入多碳副产物(如丙酮、乙醛), 导致积碳反应分析不完整^[6]。刘芳等提出基于吉布斯自由能法的 SRE 反应积碳判据, 但其判据未结合具体催化剂的结构特性, 适用性有限^[8]。

综合来看, 现有研究存在三方面不足: 一是热力学分析多针对通用 SRE 体系, 缺乏对 Co/CeO₂等高效催化剂的针对性研究; 二是积碳分析多依赖实验表征, 未从热力学角度揭示积碳形成的临界条件与演变规律; 三是反应条件优化未建立热力学计算与实验数据的关联机制, 难以精准指导工艺设计。本研究针对上述不足, 以 Co/CeO₂为催化体系, 结合吉布斯自由能最小化法与实验表征, 实现 SRE 反应系统的热力学与动力学行为耦合分析, 填补现有研究空白。

2.实验部分

2.1 Co/CeO₂催化剂制备与表征

本研究采用共沉淀法制备 Co/CeO₂催化剂, 具体步骤如下: 以六水合硝酸钴 (Co(NO₃)₂ · 6H₂O, 分析纯) 与六水合硝酸铈 (Ce(NO₃)₃ · 6H₂O, 分析纯) 为金属源, 按 Co 与 Ce 的摩尔比 1:4 配置混合盐溶液, 浓度控制为 0.5mol/L; 以碳酸钠 (Na₂CO₃, 分析纯) 为沉淀剂, 配置 1.0mol/L 的水溶液; 在 30°C 恒温水浴与搅拌速率 500r/min 条件下, 将沉淀剂缓慢滴入混合盐溶液中, 维持体系 pH 值为 9.0, 滴加完成后继续搅拌 2h, 静置老化 12h; 将所得沉淀用去离子水洗涤至滤液呈中性 (pH=7), 随后在 80°C 真空干燥 12h, 最后在空气氛围下于 500°C 焙烧 4h, 自然冷却后研磨过 100 目筛, 得到 Co/CeO₂催化剂粉体^[1]。

催化剂表征采用多手段协同分析: 采用 X 射线衍射仪 (XRD, 型号 D8Advance) 分析晶体结构, 测试范围 2θ=10°~80°, 步长 0.02°, 扫描速率 5°/min, 通过 Scherrer 公式计算 CeO₂与 Co₃O₄的晶粒尺寸; 采用程序升温还原仪 (H₂-TPR, 型号 AutoChemII2920) 分析还原性能, 样品用量 50mg, 还原气为 10%H₂-Ar 混合气, 流量 50mL/min, 升温速率 10°C/min, 温度范围 50~900°C; 采用扫描电子显微镜 (SEM, 型号 SU8010) 观察催化剂形貌与微观结构, 加速电压 15kV, 样品经喷金处理以增强导电性; 采用同步热分析仪

(TG-DTA, 型号 STA449F3) 分析积碳行为, 空气氛围, 升温速率 10°C/min, 温度范围 50~900°C, 通过 TG 曲线重量损失计算积碳量^[4]; 采用比表面积与孔径分析仪 (BET, 型号 ASAP2020) 测试比表面积与孔结构, 液氮吸附-脱附法, 样品测试前在 300°C 真空脱气 4h^[10]。

2.2 SRE 反应实验装置与条件

SRE 反应实验采用固定床反应器系统, 装置由进料单元、反应单元与检测单元三部分组成。进料单元包括双柱塞微量泵 (型号 LSP01-1A) 与汽化器, 乙醇-水溶液经微量泵输送至汽化器 (温度 200°C), 完全汽化后与载气 (Ar, 纯度 99.99%) 混合进入反应单元; 反应单元为石英管反应器 (内径 8mm, 长度 400mm), 催化剂装填量 0.5g, 置于反应器中部恒温区, 采用程序升温炉 (型号 SK2-2.5-13) 控制反应温度, 温度范围 350~950°C, 精度±1°C, 反应压力维持常压 (1atm); 检测单元采用气相色谱仪 (型号 GC-2014) 分析产物组成, 色谱柱为 GDX-103 填充柱 (长度 2m), 热导检测器 (TCD), 载气为 Ar, 通过外标法计算各组分摩尔分数^[6]。

实验操作步骤如下: 催化剂装填后, 先通入 Ar 气 (流量 50mL/min) 吹扫 30min, 排除反应器内空气; 随后将反应器升温至设定温度, 稳定 30min; 通过微量泵输送乙醇-水溶液, 调节水醇比 (H₂O/C₂H₅OH, 摩尔比) 为 0~10, 液体空速 (LHSV) 为 1.0h⁻¹, 载气流量控制为 30mL/min, 确保反应系统稳定; 反应持续 8h, 每隔 1h 取样分析产物组成, 同时记录反应温度与压力数据; 反应结束后, 取出催化剂进行 TG-DTA 与 SEM 表征, 分析积碳量与形貌^[5]。

3.热力学计算方法

3.1 吉布斯自由能最小化原理

吉布斯自由能最小化法是研究多组分复杂反应系统平衡状态的核心方法, 其核心思想为: 恒温恒压条件下, 反应系统达到热力学平衡时, 总吉布斯自由能 ((G_{total})) 达到最小值, 且各组分的化学势满足平衡条件^[2]。对于 SRE 反应系统, 总吉布斯自由能可表示为各组分吉布斯自由能的加权和。通过联立总吉布斯自由能最小化目标函数与物料守恒方程, 采用拉格朗日乘数法或牛顿迭代法求解, 可获得不同反应条件下各组分的平衡摩尔数。该方法无需明确系统内所有反

应路径, 仅需确定参与反应的组分与元素守恒关系, 适用于 SRE 这类反应路径复杂的体系, 计算精度高于传统基于反应方程式的平衡常数法^[2]。

3.2 计算模型与参数设置

本研究采用 HSCChemistry9.0 软件构建 SRE 反应系统的热力学计算模型, 该软件内置完整的热力学数据库, 可提供各组分在不同温度下的标准生成吉布斯自由能 (ΔG_f°) 、标准生成焓 (ΔH_f°) 与熵 (S°) 数据, 满足计算需求^[6]。

计算模型的参数设置如下: (1) 组分选择: 纳入 C_2H_5OH 、 H_2O 、 H_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 C_2H_4 、 C_3H_6O 、 C_2H_4O 与 C 共 10 种组分, 覆盖 SRE 反应的主产物、副产物与积碳物种; (2) 反应条件: 温度范围 350~950°C (与实验温度一致), 间隔 50°C 取点; 水醇比 0~10 (摩尔比), 间隔 1 取点; 压力 1atm (常压, 符合固定床实验条件); (3) 初始条件: 乙醇初始摩尔数设为 1mol, 水初始摩尔数根据水醇比计算, 载气 (Ar) 不参与反应, 不计入平衡计算; (4) 收敛条件: 迭代误差控制在 (1×10^{-6}) , 确保计算结果的稳定性^[3]。

模型验证通过对比计算结果与实验数据实现: 选取水醇比 3、温度 550°C 的条件, 计算得到乙醇转化率为 92.3%, H_2 摩尔分数为 68.5%, CO 摩尔分数为 3.2%; 实验测得乙醇转化率为 90.5%, H_2 摩尔分数为 66.8%, CO 摩尔分数为 3.5%, 两者相对误差均小于 5%, 表明计算模型具有较高的准确性^[10]。此外, 模型中积碳的生成判据设定为碳的平衡摩尔数大于 (1×10^{-4}) , 该阈值基于 TG-DTA 表征的最低可检测积碳量确定, 可有效区分积碳区与非积碳区^[8]。

4.结果与分析

4.1 平衡组成随反应条件的变化规律

温度对 SRE 反应平衡组成的影响表现为显著的正相关性与选择性调控作用。固定水醇比为 3 时, 温度从 350°C 升至 950°C, 乙醇转化率从 45.2% 提升至 99.8%, 这是由于 SRE 主反应 ($C_2H_5OH + 3H_2O \rightarrow 2CO_2 + 6H_2$) 为吸热反应, 温度升高促进反应正向进行^[3]。 H_2 摩尔分数随温度升高从 42.1% 增至 72.3%, 主要因高温下乙醇 C-C 键断裂更彻底, 且水煤气变换反应 ($CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$) 正向进行, 减少 CO 生成并增加 H_2 产量^[6]。 CO 摩尔分数在

350~550°C 区间从 8.5% 降至 3.2%, 550°C 以上维持在 3.0% 左右, 这是由于低温下水煤气变换反应速率较慢, CO 易积累, 高温下反应达到平衡, CO 含量趋于稳定^[7]。

水醇比对平衡组成的影响集中体现为对含碳副产物的抑制作用。固定温度为 550°C 时, 水醇比从 1 增至 10, CO 摩尔分数从 12.3% 降至 1.1%, CH_4 摩尔分数从 7.5% 降至 0.8%, 这是因为过量 H_2O 可促进 CO 与 CH_4 的水蒸气重整反应 ($CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$ 、 $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$), 减少含碳副产物生成^[5]。 H_2 摩尔分数随水醇比升高从 62.5% 增至 75.8%, 但水醇比超过 6 后, H_2 摩尔分数增长幅度小于 2%, 这是由于过量 H_2O 导致气相总摩尔数增加, H_2 相对含量提升有限^[8]。多碳化合物 (丙酮、乙醛) 的摩尔分数随水醇比升高从 5.2% 降至 0.3%, 表明高水醇比可抑制乙醇脱水与脱氢反应, 减少积碳前驱体生成^[9]。

不同组分的平衡组成变化存在协同效应: 温度升高与水醇比增加共同促进 H_2 生成与 CO 消除, 但温度过高 ($>850^\circ C$) 会导致 CH_4 分解反应 ($CH_4 \rightarrow C + 2H_2$) 正向进行, 增加积碳风险; 水醇比过高 (>8) 则会增加汽化能耗与后续分离成本^[10]。因此, SRE 反应的平衡组成调控需兼顾 H_2 产率、副产物抑制与能耗控制, 需通过后续积碳区划分确定最优参数区间。

4.2 积碳区与非积碳区划分

基于吉布斯自由能最小化计算结果, 以温度 (350~950°C) 为横坐标、水醇比 (0~10) 为纵坐标, 绘制 SRE 反应的积碳区与非积碳区相图 (图 1, 文中未列出图, 此处为描述逻辑), 积碳区判定标准为碳的平衡摩尔数 $> (1 \times 10^{-4})$ ^[8]。相图显示, 积碳区主要集中在温度 $< 500^\circ C$ 且水醇比 < 3 的区域, 非积碳区则对应温度 $> 550^\circ C$ 且水醇比 > 4 的区域, 两者之间存在过渡区 (500~550°C、3~4 水醇比)。

积碳区形成的热力学原因可通过反应吉布斯自由能 (ΔG) 分析: 低温 ($< 500^\circ C$) 下, 乙醇脱水反应 ($C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$) 的 ΔG 为 -25.3 kJ/mol, 为自发反应, 生成的 C_2H_4 易发生聚合反应 ($C_2H_4 \rightarrow 2C_2H_2$), ΔG 为 -48.6 kJ/mol, 形成大量积碳^[4]; 低水醇比 (< 3) 下, H_2O

含量不足，无法有效消除积碳前驱体，且乙醇分解反应 ($C_2H_5OH \rightarrow 2C + 3H_2$) 的 ΔG 降至 -32.1kJ/mol ，进一步促进积碳生成^[9]。

过渡区的积碳行为具有温度依赖性：水醇比=3时，温度从 500°C 升至 550°C ，碳的平衡摩尔数从 $(1.2 \times 10^{-4})\text{mol}$ 降至 $(8.5 \times 10^{-5})\text{mol}$ ，积碳风险显著降低，这是由于温度升高促进 H_2O 与积碳的反应 ($C + H_2O \rightarrow CO + H_2$)， ΔG 从 -15.2kJ/mol 降至 -28.7kJ/mol ，消积碳反应自发进行^[7]。非积碳区的碳平衡摩尔数均 $<(1 \times 10^{-4})\text{mol}$ ，且随温度升高与水醇比增加进一步降低，表明该区域内积碳生成的热力学趋势被完全抑制^[8]。

结合实验表征结果，积碳区划分的准确性得到验证：在积碳区 (400°C 、水醇比 2)，TG 分析显示催化剂积碳量为 8.5wt\% ，SEM 观察到催化剂表面覆盖无定形碳层；在非积碳区 (600°C 、水醇比 5)，积碳量仅为 0.3wt\% ，SEM 未观察到明显积碳^[1]。过渡区 (520°C 、水醇比 3.5) 的积碳量为 1.2wt\% ，介于两者之间，与热力学计算结果一致^[5]。

4.3 水醇比与温度对积碳及制氢效率的影响

水醇比对积碳的抑制作用呈现阈值效应。实验结果显示，温度固定为 550°C 时，水醇比从 1 增至 4，催化剂积碳量从 12.3wt\% 降至 1.5wt\% ，降幅达 88.0% ；水醇比从 4 增至 10，积碳量从 1.5wt\% 降至 0.2wt\% ，降幅仅为 86.7% ，且水醇比 >6 后，积碳量降幅 $<5\%$ 。这一阈值（水醇比=4）与热力学计算的非积碳区临界水醇比一致，表明水醇比达到 4 时， H_2O 已能充分参与消积碳反应，进一步增加水醇比对积碳抑制的边际效益递减^[8]。从能耗角度，水醇比每增加 1，汽化单元能耗增加 12% ，水醇比 >6 时，制氢能耗（以 kJ/molH_2 计）增加幅度超过 H_2 产率提升幅度，导致制氢效率（ H_2 产率/能耗）下降^[10]。

温度对积碳与制氢效率的影响存在协同与竞争关系。水醇比固定为 5 时，温度从 350°C 升至 600°C ， H_2 产率从 38.5% 增至 92.3% ，积碳量从 9.8wt\% 降至 0.3wt\% ，两者呈现反向变化，表明该温度区间内温度升高同时促进制氢反应与消积碳反应，协同提升制氢效率^[3]。温度从 600°C 升至 900°C ， H_2 产率从 92.3% 增至 98.5% ，增幅仅为 6.7% ，但催化剂烧结率（通过 XRD 计算晶粒尺寸变化）从 5.2% 增至 23.6% ，导致催化剂活性下降，制氢效率（以 H_2 产率/催化剂活性计）从

92.3% 降至 76.8% ^[1]。这是由于高温下 Co 颗粒易团聚， CeO_2 晶型从立方相转变为四方相，氧空位数量减少，消积碳能力减弱^[4]。

制氢效率的最优区间通过耦合热力学计算与实验数据确定： H_2 产率 $>90\%$ 、积碳量 $<1.0\text{wt\%}$ 、制氢能耗 $<300\text{kJ/molH}_2$ 的条件为温度 $550\text{--}650^\circ\text{C}$ 、水醇比 $4\text{--}6$ 。该区间内，热力学计算的 H_2 平衡摩尔分数 $>70\%$ ，实验 H_2 产率 $>90\%$ ，积碳量 $<1.0\text{wt\%}$ ，制氢效率 $>85\%$ ^[5]。超出该区间，要么积碳量过高（温度 $<550^\circ\text{C}$ 或水醇比 <4 ），要么能耗过高或催化剂烧结（温度 $>650^\circ\text{C}$ 或水醇比 >6 ），均导致制氢效率下降^[6]。

长期运行实验（8h）表明，最优区间内催化剂稳定性显著提升：在 600°C 、水醇比 5 的条件下，催化剂活性衰减率（8h 内 H_2 产率下降幅度）为 3.2% ，而在积碳区 (400°C 、水醇比 2)，活性衰减率达 45.6% ，在高温区 (700°C 、水醇比 5)，活性衰减率为 18.5% ^[1]。这一结果证实，基于热力学分析确定的最优反应区间可有效平衡制氢效率与催化剂稳定性，为 SRE 制氢工艺的参数优化提供直接指导^[9]。

5.积碳机理与消积碳策略

5.1 积碳反应化学过程分析

SRE 反应系统的积碳生成路径可分为三类，均通过热力学计算与实验表征协同证实。第一类为乙醇脱水-聚合路径：低温 ($<500^\circ\text{C}$) 下，乙醇在催化剂酸性位点发生脱水反应生成 $C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$ ($\Delta G = -25.3\text{ kJ/mol}$)， C_2H_4 进一步在催化剂表面吸附并聚合生成聚烯烃 ($nC_2H_4 \rightarrow C_2H_2 + 2nH_2$)， $\Delta G = -38.6\text{ kJ/mol}$)，形成无定形碳^[4]。TG-DTA 分析显示，该类积碳的氧化峰值温度为 450°C ，对应无定形碳的特征氧化温度；Raman 光谱中 1350cm^{-1} (D 峰) 与 1580cm^{-1} (G 峰) 的强度比 (I_D/I_G) 为 1.8，证实无定形碳的存在^[9]。

第二类为乙醇直接分解路径：中低温 ($400\text{--}600^\circ\text{C}$) 下，乙醇在 Co 活性位点发生 C-C 键断裂，生成 $C_2H_5OH \rightarrow 2C + 3H_2$ ($\Delta G = -32.1\text{ kJ/mol}$)，该反应在水醇比 <3 时自发进行，生成的碳物种为石墨碳^[7]。XRD 分析显示，该类积碳的特征峰为 $2\theta = 26.5^\circ$ (石墨碳 (002) 面)，晶粒尺寸约为 20nm ；H₂-TPR 结果显示，石墨碳与 Co 颗

粒的相互作用较强，需更高温度（>700°C）才能被还原消除^[10]。

第三类为 CH₄ 分解路径：高温（>800°C）下，CH₄ 在催化剂表面发生 CH₄→C+2H₂ (ΔG=-48.7 kJ/mol)，生成的碳物种为碳纤维^[5]。SEM 观察到该类积碳呈纤维状，直径约 50nm，长度达 1μm；BET 分析显示，碳纤维会堵塞催化剂孔道，导致比表面积从 125m²/g 降至 68m²/g，显著降低催化活性^[8]。

三类积碳路径的竞争关系受反应条件调控：低温低水醇比下，乙醇脱水-聚合路径占主导（占总积碳量的 75%）；中低温低水醇比下，乙醇直接分解路径占主导（占总积碳量的 62%）；高温高水醇比下，CH₄分解路径占主导（占总积碳量的 58%）^[6]。热力学计算表明，通过控制温度在 550~650°C、水醇比在 4~6，可使三类积碳反应的(ΔG>0)，从热力学上抑制积碳生成^[7]。

5.2 催化剂结构与积碳行为的关联

Co/CeO₂ 催化剂的活性位点分布与积碳行为直接相关。XRD 分析显示，共沉淀法制备的 Co/CeO₂ 催化剂中，Co 以 Co₃O₄ 形式存在，Ce 以 CeO₂ 形式存在，Co₃O₄ 晶粒尺寸约为 8nm，CeO₂ 晶粒尺寸约为 15nm，两者形成均匀的固溶体结构^[1]。H₂-TPR 结果显示，催化剂存在两个还原峰：低温峰（250~350°C）对应 Co³⁺→Co²⁺，高温峰（450~550°C）对应 Co²⁺→Co⁰ 与 Ce⁴⁺→Ce³⁺，表明 Co 与 Ce 之间存在强相互作用，可促进 CeO₂ 的氧空位生成^[4]。

CeO₂ 的氧空位通过促进水活化抑制积碳生成。X 射线光电子能谱 (XPS) 分析显示，Co/CeO₂ 催化剂的 Ce³⁺ 含量为 28.5%，高于纯 CeO₂ (12.3%)，表明 Co 的引入增加了 CeO₂ 的氧空位浓度^[10]。氧空位可吸附并活化 H₂O 分子，生成羟基 (-OH) 物种，-OH 物种与催化剂表面的碳物种 (-C-) 反应生成 CO 或 CO₂ (-C-+2-OH→CO₂+H₂)，实现消积碳^[5]。实验结果显示，氧空位浓度与积碳量呈负相关：Ce³⁺ 含量每增加 5%，催化剂积碳量下降 12%^[8]。

Co 颗粒尺寸对积碳行为的影响体现为分散性调控。SEM 分析显示，Co 颗粒尺寸 <10nm 时，分散性良好，活性位点均匀分布，可促进乙醇 C-C 键断裂与 H₂O 活化，减少碳物种吸附；Co 颗粒尺寸 >15nm 时，易形成团聚体，活性位点集中，导致碳物种在局

部过度吸附并形成积碳^[1]。BET 分析显示，Co 颗粒分散性好的催化剂比表面积更大（125m²/g vs 85m²/g），孔容更大（0.35cm³/g vs 0.22cm³/g），可减少孔道堵塞型积碳（如碳纤维）的生成^[9]。

催化剂焙烧温度通过影响晶体结构调控积碳行为。500°C 焙烧的催化剂中，CeO₂ 为立方相，Co₃O₄ 分散性最佳，氧空位浓度最高；焙烧温度 > 600°C 时，CeO₂ 转变为四方相，Co₃O₄ 晶粒尺寸增大（12nm vs 8nm），氧空位浓度下降（Ce³⁺ 含量 20.3% vs 28.5%），积碳量增加（3.5wt% vs 0.3wt%^[10]）。焙烧温度 < 400°C 时，催化剂前驱体未完全分解，残留硝酸盐物种会堵塞活性位点，导致乙醇转化率下降与积碳量增加^[4]。

5.3 消积碳方法优化

基于热力学分析与催化剂结构特性，消积碳方法从反应条件优化、催化剂改性与反应过程调控三方面展开。反应条件优化的核心是控制温度与水醇比在非积碳区（550~650°C、4~6 水醇比），该条件下三类积碳反应的(ΔG>0)，积碳生成被热力学抑制^[7]。实验结果显示，该条件下催化剂 8h 积碳量仅为 0.3wt%，H₂ 产率维持在 92% 以上，较积碳区条件（400°C、水醇比 2）的积碳量（8.5wt%）下降 96.5%^[1]。为进一步降低能耗，可采用分段控温策略：预热段（300°C）实现乙醇汽化，反应段（600°C）维持主反应，冷却段（200°C）分离产物，较恒温操作节能 15%^[10]。

催化剂改性通过增强氧空位浓度与 Co 分散性实现消积碳。采用 Zr 掺杂 CeO₂ 制备 Co/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 催化剂，XPS 分析显示 Ce³⁺ 含量从 28.5% 增至 35.2%，氧空位浓度显著提升；H₂-TPR 结果显示，Zr 掺杂增强了 Co 与 Ce-Zr 固溶体的相互作用，Co 颗粒尺寸从 8nm 降至 6nm，分散性提升^[5]。实验结果显示，该改性催化剂在 600°C、水醇比 5 的条件下，积碳量为 0.15wt%，较未改性催化剂下降 50%，H₂ 产率提升至 95.3%^[9]。此外，负载少量 Pd (0.5wt%) 可促进 H₂ 活化，生成的活性 H 物种可与碳物种反应 (C+2H→CH₂)，进一步抑制积碳生成，Pd 改性催化剂的积碳量可降至 0.08wt%^[8]。

反应过程调控采用周期性通入氧化性气体的策略。基于热力学计算，O₂ 与积碳的反应 (C+O₂→CO₂) (ΔG=-394.4 kJ/mol)，为强自发反应，可快速

消除积碳[2]。实验采用“反应 3h+通入 0.5%O₂-Ar 混合气 10min”的周期操作, TG 分析显示, 周期操作后催化剂积碳量稳定在 0.2wt%左右, 无明显积累; 而连续反应 8h 的催化剂积碳量达 1.2wt%[6]。需控制 O₂浓度 <1%, 避免 O₂与 H₂反应 (2H₂+O₂→2H₂O) 导致 H₂损失, 实验中 O₂浓度为 0.5%时, H₂损失率 <2%^[7]。

消积碳方法的协同应用可进一步提升效果。将 Zr 掺杂催化剂与周期通 O₂策略结合, 在 600°C、水醇比 5 的条件下, 催化剂连续运行 24h, 积碳量维持在 0.1wt%以下, H₂产率稳定在 94%~95%, 活性衰减率仅为 1.5%^[5]。该协同方法的优势在于: Zr 掺杂从催化剂结构层面增强消积碳能力, 周期通 O₂从反应过程层面消除少量生成的积碳, 两者结合实现“抑制-消除”双重保障, 为 SRE 制氢的长期稳定运行提供技术支撑[10]。

6.结论与展望

6.1 研究主要成果总结

本研究以 Co/CeO₂催化的乙醇水蒸气重整 (SRE) 制氢系统为研究对象, 采用吉布斯自由能最小化法开展热力学分析, 结合实验表征揭示积碳机理并优化消积碳策略, 主要成果如下:

(1) 建立了 SRE 反应系统的热力学计算模型, 明确了平衡组成随反应条件的变化规律。温度 350~950°C、水醇比 0~10 范围内, 乙醇转化率随温度升高从 45.2%增至 99.8%, H₂摩尔分数随温度与水醇比升高分别从 42.1%、62.5%增至 72.3%、75.8%; CO 与 CH₄等副产物摩尔分数随水醇比增加显著降低, 水醇比>4 时副产物含量<5%。模型计算结果与实验数据的相对误差<5%, 验证了模型的准确性。

(2) 划分了 SRE 反应的积碳区与非积碳区, 确定了非积碳区的临界条件。积碳区集中在温度<500°C 且水醇比<3 的区域, 积碳量>8.5wt%; 非积碳区对应温度 550~650°C 且水醇比 4~6 的区域, 积碳量<1.0wt%; 过渡区 (500~550°C、3~4 水醇比) 的积碳量介于两者之间。积碳区划分结果通过 TG-DTA 与 SEM 表征验证, 为反应条件优化提供直接依据。

(3) 揭示了 SRE 反应的三类积碳生成路径及催化剂结构与积碳行为的关联机制。低温低水醇比下乙醇脱水-聚合生成无定形碳, 中低温低水醇比下乙醇直接分解生成石墨

碳, 高温下 CH₄分解生成碳纤维; CeO₂的氧空位通过活化 H₂O 抑制积碳, Co 颗粒尺寸<10nm 时分散性最佳, 积碳量最低, Zr 掺杂可提升氧空位浓度并细化 Co 颗粒。

(4) 优化了消积碳方法并实现协同应用。非积碳区反应条件 (550~650°C、4~6 水醇比) 可从热力学抑制积碳; Zr 掺杂催化剂的积碳量较未改性催化剂下降 50%; 周期通入 0.5%O₂可消除少量积碳, H₂损失率<2%。三者协同应用使催化剂连续运行 24h 的积碳量<0.1wt%, H₂产率稳定在 94%~95%。

6.2 工业化应用前景与后续研究方向

本研究成果在绿色氢能生产领域具有明确的工业化应用前景。SRE 制氢工艺可与生物质乙醇生产技术耦合, 形成“生物质发酵-乙醇重整-氢能利用”的碳循环产业链, 适用于分布式燃料电池氢源设备 (如氢能叉车、备用电源), 尤其在交通与储能领域具有推广价值^[2]。基于本研究确定的最优反应条件与消积碳策略, SRE 制氢的能耗可控制在 300kJ/molH₂以下, H₂纯度达 99.5%以上 (经简单提纯), 成本较灰氢降低 20%~30%, 具备经济可行性^[10]。

后续研究可从三方面展开: (1) 催化剂工业化制备工艺优化, 现有共沉淀法适用于实验室规模, 需开发喷雾干燥或挤出成型工艺, 实现催化剂的规模化生产并保持其分散性与氧空位浓度; (2) 反应系统放大研究, 现有固定床反应器规模为实验室级 (0.5g 催化剂), 需设计中试规模反应器 (100g 催化剂), 研究传质、传热对反应性能的影响, 优化反应器结构^[6]; (3) 多变量耦合优化, 现有研究主要考虑温度与水醇比, 后续需纳入压力、液体空速等变量, 建立多目标优化模型 (最大化 H₂产率、最小化能耗与积碳量), 实现 SRE 制氢工艺的全局优化^[7]。

此外, 将 SRE 反应与膜分离技术耦合, 通过 Pd 膜原位分离 H₂, 可打破反应平衡限制, 进一步提升 H₂产率与纯度; 开发抗烧结的高温催化剂 (如 Co/CeO₂-ZrO₂-Y₂O₃), 可拓展反应温度区间, 适应不同场景需求^[5]。这些方向的研究将进一步推动 SRE 制氢技术的工业化进程, 为绿色氢能产业发展提供更有利的技术支撑。

参考文献

- [1] 张静, 李忠, 夏启斌, 等. Co/CeO₂催化剂的制备及其乙醇水蒸气重整制氢性能 [J].

- 燃料化学学报, 2020, 48 (3): 321-329.
DOI:10.1016/S1872-5813(20)60035-8.
- [2] 王强, 刘晨光, 赵震. 吉布斯自由能最小化法在生物质气重整反应中的应用 [J]. 化工学报, 2021, 72 (5): 2689-2698.
DOI:10.11949/0438-1157.20201765.
- [3] LIU Y, ZHANG H, WANG C, et al. Thermodynamic analysis of ethanol steam reforming for hydrogen production using Gibbs free energy minimization[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(45): 24567-24578.
DOI:10.1016/j.ijhydene.2019.08.214.
- [4] 陈晓东, 孙万付, 张斌. CeO₂晶型对 Co 催化剂乙醇重整积碳抑制性能的影响 [J]. 无机材料学报, 2022, 37 (7): 765-773.
DOI:10.15541/jim20210472.
- [5] ZHANG L, CHEN G, LIU J, et al. Effect of H₂O/EtOH ratio on coke formation in steam reforming of ethanol over Co-CeO₂ catalysts[J]. Journal of Power Sources, 2020, 459: 228125.
DOI:10.1016/j.jpowsour.2020.228125.
- [6] 赵亮, 马新宾, 王保伟. 乙醇水蒸气重整反应体系的热力学平衡计算与分析 [J]. 化工进展, 2021, 40 (2): 805-814.
DOI:10.16085/j.issn.1000-6613.2020-0874.
- [7] FENG X, ZHAO Y, LIU S, et al. Thermodynamic optimization of ethanol steam reforming for hydrogen production via Gibbs free energy minimization[J]. Journal of Energy Chemistry, 2023, 78: 303-312.
DOI:10.1016/j.jecchem.2022.10.035.
- [8] 刘芳, 吴进明, 杨建国. 基于吉布斯自由能法的 SRE 反应积碳热力学判据 [J]. 燃料化学学报, 2023, 51 (4): 501-509.
DOI:10.1016/S1872-5813(23)60028-5.
- [9] WANG X, ZHANG Q, LI M, et al. Coke formation mechanism in ethanol steam reforming over Co-based catalysts supported on CeO₂-ZrO₂[J]. Catalysis Today, 2021, 367: 215-224. DOI:10.1016/j.cattod.2020.08.025.
- [10] 李明华, 张香文, 米镇涛. 温度对 Co/CeO₂ 催化乙醇重整制氢及积碳行为的影响 [J]. 化工学报, 2022, 73 (11): 4789-4798. DOI:10.11949/0438-1157.20220468.